

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 31 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

1er dépôt

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 V / 3003D1

REMISE DES PIÈCES DATE 4 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0212305 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI - 4 OCT. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet HAMMOND 33, rue Vaneau 75007 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 2131.B.001.FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé pour étalonner le zéro d'un appareil déterminant la quantité de silice selon une méthode colorimétrique			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		POLYMETRON	
Prénoms			
Forme juridique		Société par actions simplifiée	
N° SIREN		6 2 2 0 4 8 7 2 6	
Code APE-NAF			
Adresse		Rue du Ballon, n° 33	
		Z.I. des Richardets	
		Code postal et ville 93160 NOISY LE GRAND	
		Pays FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



1er dépôt

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE 4 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0212305 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		2131.B.001.FR
6 MANDATAIRE Nom HAMMOND Prénom William Cabinet ou Société Cabinet HAMMOND N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Vaneau, n° 33 Code postal et ville 75 007 PARIS N° de téléphone (facultatif) 01 45 51 81 81 N° de télécopie (facultatif) 01 45 55 97 55 Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le mandataire : William HAMMOND, CPI 92-1108		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. BLANCANEUX

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention concerne un procédé pour étalonner le zéro d'un appareil qui détermine la quantité de silice selon une méthode colorimétrique.

Il sera rappelé que la mesure de la silice dissoute en faible concentration est une mesure d'une extrême importance tout particulièrement dans le domaine de la
5 production électrique et de l'industrie des semi-conducteurs.

En effet, la silice présente dans l'eau peut précipiter lors de la détente de la vapeur d'eau sur la turbine d'une centrale électrique ou dans certaines phases du traitement des disques ou "Wafers" lors de la fabrication des semi-conducteurs.

D'autre part, la présence de silice dans les eaux déminéralisées peut aussi
10 servir comme indicateur de fin de fonctionnement des résines de désionisation. Cette présence de silice précède invariablement le relargage des ions monovalents tels que notamment les ions sodium, chlorure.

La mesure de cette quantité de silice en solution est réalisée par une méthode colorimétrique : pour cela on crée un complexe spécifique à la silice que l'on veut
15 mesurer et qui développe une couleur qui lui est propre

Une lumière émise dans une telle solution est absorbée par le complexe créé proportionnellement à sa concentration suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp (-kLC) \quad (1)$$

20 Dans laquelle :

- I est la mesure de la quantité de lumière reçue au travers de la solution ;
- I_0 est la quantité de lumière émise dans la solution ;
- L est la longueur du chemin optique traversée par la lumière ;
- C est la concentration du complexe créé ;
- 25 - K est une constante liée au dispositif de mesure et au coefficient d'extinction moléculaire de la solution analysée.

La loi de Beer-Lambert exprime une corrélation entre la concentration et une mesure d'absorption d'une quantité de lumière. En d'autres termes, elle exprime le fait que la concentration est reliée à une mesure d'absorption de quantité de lumière par
30 une loi linéaire.

$$C = C_0 + K.\log (I_0 / I) \quad (2)$$

Dans laquelle :

- C_0 est appelé zéro de la mesure ;
- 5 - K est la pente de la mesure ;
- I_0 est la mesure d'intensité de la lumière émise ;
- I est la mesure de l'intensité de lumière reçue à travers de la solution.

De la relation (2) ci-dessus, on s'aperçoit que pour déterminer les coefficients de l'équation linéaire reliant la concentration à la mesure optique d'absorption de
10 lumière, deux méthodes sont possibles :

- déterminer l'absorption de lumière d'une solution sans silice contenant les réactifs nécessaires à la mesure, afin de déterminer le zéro, puis l'absorption de lumière par une solution de silice fortement concentrée dans la gamme de mesure de l'appareil afin de déterminer la pente.
- 15 - déterminer l'absorption de lumière de deux solutions de concentration connue de silice.

L'une et l'autre de ces méthodes nécessitent de connaître la concentration initiale en silice de l'eau servant à préparer les solutions d'étalonnage en vue du calcul des coefficients zéro et pente. Or cette concentration est inconnue. Mais, les deux
20 équations linéaires (3) et (4) ci-après devraient permettre d'étalonner la mesure de silice :

$$C_1 + X = C_0 + K.\log (I_0 / I_1) \quad (3)$$

$$C_2 + X = C_0 + K.\log (I_0 / I_2) \quad (4)$$

25

Dans lesquelles :

- I_0 est la mesure de la quantité de lumière fonction de la solution présente dans la cellule ;
- I_1 est la concentration connue de la solution d'étalonnage 1 ;
- 30 - I_2 est la concentration connue de la solution d'étalonnage 2 ;

- X est la concentration inconnue de l'eau de préparation des solutions 1 et 2 faiblement concentrée en silice.

Ces deux équations linéaires (3) et (4) comportent trois inconnues C_0 , K et X et ne peuvent donc pas être résolues.

5 Il n'est donc pas possible de connaître facilement les pente et zéro réels de la mesure à partir de la préparation simple de solutions préparées, comme ci-dessus exposé.

De plus, les autres méthodes simples connues de mesure de solution faiblement concentrée de silice ne fournissent pas de mesure absolue de la
10 concentration de silice et possèdent toutes ce même inconvénient.

Parmi les méthodes utilisées pour réaliser un étalonnage de la mesure de silice, on citera plus particulièrement les deux suivantes.

Selon la première, le résiduel de silice dans l'eau de dilution peut être mesurée
15 par spectrométrie de masse (ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) : cette méthode est difficile à mettre en place et ne semble pas économiquement utilisable en mesure industrielle en ligne.

Selon une seconde méthode, on détermine la pente par la mesure d'une solution de forte concentration pour laquelle l'erreur sur la préparation de cette solution
20 et l'erreur sur le zéro de la mesure seront négligeables devant sa concentration. Pour cela, on réalise deux solutions d'étalonnage dont la solution la plus concentrée est obtenue par pré-concentration de la première solution d'un facteur N d'au moins 20, en chauffant et évaporant celle-ci par micro-ondes contrôlées. De cette manière les deux solutions ont pour concentration X et N.X où N est le facteur de pré-concentration qui
25 est dans le rapport des volumes avant et après évaporation. On obtient ainsi les équations linéaires (5) et (6) :

$$X = C_0 + K \cdot \log(I_0 / I_1) \quad (5)$$

$$N \cdot X = C_0 + K \cdot \log(I_0 / I_2) \quad (6)$$

dans lesquelles les paramètres ont les mêmes valeurs que dans les relations (3) et (4).

30 Cette méthode permet de résoudre les équations linéaires (5) et (6) et d'en déduire le zéro de l'appareil, étant entendu que K est connu. Mais elle a l'inconvénient d'avoir un temps de réponse extrêmement long (le processus de pré-concentration doit



être lent et contrôlé) et n'est également pas applicable en milieu industriel et en contrôle de processus.

Aussi un des buts de la présente invention est-il de fournir un procédé pour étalonner le zéro d'un appareil qui détermine la quantité de silice selon une méthode colorimétrique, permettant de réaliser cet étalonnage dans un délai acceptable.

Un autre but de l'invention est de fournir un tel procédé qui est de mise en œuvre simple.

Ces buts ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints par un procédé pour étalonner le zéro d'un appareil qui détermine la quantité de silice contenue dans un échantillon de solution de silice à analyser par une méthode colorimétrique consistant à introduire, dans cet échantillon, successivement une solution de molybdate, un révélateur et un réactif, lequel procédé est caractérisé, selon la présente invention, par le fait que, dans un échantillon de la solution de silice à analyser, on introduit successivement le révélateur, puis la solution de molybdate et enfin le réducteur.

Dans un appareil pour analyser la silice contenue dans une solution, l'échantillon à analyser circule dans une boucle rapide permettant un renouvellement rapide de l'échantillon. Le réglage du débit est fait à l'aide d'une vanne à pointeau. Au début de l'analyse, l'échantillon est introduit dans la cellule de mesure à l'aide de l'électrovanne. Puis on ajoute une solution de molybdate qui réagit avec la silice contenue dans l'échantillon : on obtient ainsi un complexe silicomolybdique. Le temps de réaction est relativement long (de l'ordre de 300 s).

Un révélateur, tel que de l'acide oxalique, est ensuite ajouté pour éviter les interférences de phosphates et pour développer et intensifier la couleur du complexe silicomolybdique.

Ce complexe silicomolybdique est enfin réduit en un complexe molybdène bleu par l'intermédiaire d'ions ferreux.

Une mesure photométrique d'absorption de lumière est réalisée à la fin de la réaction.

La silice dissoute en solution existe sous forme d'acide salicylique ou de différentes sortes de silicates. Ainsi, le molybdate acide réagit avec la silice en solution pour former un complexe silicomolybdique de couleur jaune qui peut être détecté par

mesure d'absorption de lumière pour détecter une concentration de quelques mg/l [ppm : partie par million]. Après réduction, le composé jaune se transforme dans un complexe de couleur bleue qui permet une détection plus sensible de la concentration de silice au niveau des $\mu\text{g/l}$ [ppb : partie par billion].

5 Pour étalonner le zéro d'un tel appareil mettant en œuvre la méthode d'analyse ci-dessus, on introduit dans un échantillon de solution à analyser l'acide oxalique (révélateur), puis la solution de molybdate et enfin le réducteur.

Ainsi le procédé selon la présente invention permet :

- de compenser l'absorption de lumière due à la coloration et à la turbidité
10 éventuelle des réactifs,

- de compenser l'absorption de lumière due au complexe silicomolybdique bleu formé à partir de la silice contenue dans la solution de molybdate,

- d'éviter que la silice contenue dans l'eau au moment de la préparation servant à l'étalonnage du zéro ne réagisse et ne forme le complexe silicomolybdique
15 bleu.

Les essais effectués montrent que la mesure d'absorption de lumière I est inchangée à 1/1000 près pour des solutions comprenant entre 0,5 $\mu\text{g/l}$ et 200 $\mu\text{g/l}$ de Silice dissoute. Ils démontrent que la réaction conduisant au composé silicomolybdique ne peut pas se produire.

20 Cette mesure de référence, qui permet de calculer le zéro de l'appareil et qui ne dépend pas de la concentration de la solution en silice dissoute sur laquelle elle est effectuée, a été ensuite mise en relation avec la méthode de pré-concentration décrite précédemment : les mesures obtenues par les deux méthodes sont identiques.

L'exemple de détermination du zéro ci-après a pour but de permettre à l'homme
25 du métier de mieux comprendre la mise en œuvre du procédé selon la présente invention.

EXEMPLE

Un échantillon présent dans un réservoir à débordement est introduit dans une cellule de mesure dont le volume est d'environ 8,5 ml. Puis on ajoute 250 μl d'une
30 solution de 40 g d'acide oxalique $2\text{H}_2\text{O}$.

Le mélange ainsi obtenu est maintenu en permanence sous agitation afin de le rendre homogène le plus rapidement possible ; la cellule de mesure, qui est réalisée en

un matériau conducteur de la chaleur, est maintenue à une température constante de 25°C.

On réalise, environ deux minutes après l'introduction de l'acide oxalique, une première mesure d'absorption de la lumière dans cette cellule : cette mesure, I_0 , est la mesure d'intensité de la lumière émise dans la formule de Beer-Lambert rappelée ci-dessus.

Puis on introduit ensuite 250 μ l d'une solution de molybdate, dont la composition pour 1 litre est :

	- Molybdate de sodium, 4H ₂ O	35 g
10	- Hydrogénosulfate de sodium, 1H ₂ O	80 g
	- Hydrogénosulfate de sodium, anhydre	70 g
	- Acide sulfurique concentré	25 g

Puis une minute après, on ajoute un réducteur, dont la composition est pour un litre :

15	- Acide sulfurique concentré	12,5 g
	- Sel de Mohr (ferro-sulfate d'ammonium, 6H ₂ O)	20 g

Une seconde mesure d'absorption de lumière I est effectuée une minute après l'ajout du réducteur.

Par application de la formule de Beer-Lambert, qui exprime une proportionnalité entre la concentration en silice dans l'échantillon et une mesure d'absorption d'une quantité de lumière, on détermine le zéro de l'appareil de mesure.

L'étalonnage du zéro peut être effectué selon le même procédé mais avec d'autres réactifs utilisés pour mesurer la silice par colorimétrie. Ainsi dans la méthode colorimétrique mettant en œuvre un molybdate, un mélange de citrates puis un réducteur tel l'acide amino-naphtol sulfonique, la détermination du zéro selon la présente invention sera réalisée en introduisant dans l'échantillon le mélange de citrates, le molybdate puis le réducteur.

1er dépôt

7

REVENDICATION

1. - Procédé pour étalonner le zéro d'un appareil qui détermine la quantité de silice contenue dans un échantillon de solution de silice à analyser par une méthode colorimétrique consistant à introduire dans ledit échantillon, successivement, une solution de molybdate, un révélateur et un réactif, caractérisé par le fait que, dans un
- 5 échantillon de ladite solution de silice à analyser, on introduit ledit révélateur, puis ladite solution de molybdate et enfin ledit réducteur.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

reçue le 22/10/02

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02


DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° *1/1..*

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 V / 300301

Vos références pour ce dossier (facultatif)		2131.B.001.FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0212305
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé pour étalonner le zéro d'un appareil déterminant la quantité de silice selon une méthode colorimétrique		
LE(S) DEMANDEUR(S) : POLYMETRON		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).		
Nom		MATSCHENKO
Prénoms		Alec
Adresse	Rue	du Pré Bostel, n° 5
	Code postal et ville	18 8 4 0 0 XONRUPT-LONGEMER
Société d'appartenance (facultatif)		
Nom		LEMAITRE
Prénoms		Fabien
Adresse	Rue	Pierre-Brossolette, n° 7bis
	Code postal et ville	19 3 3 3 0 NEUILLY SUR MARNE
Société d'appartenance (facultatif)		
Nom		QARBI
Prénoms		Rachid
Adresse	Rue	de la Nouvelle Ecosse, n° 14
	Code postal et ville	11 4 2 8 0 AUTIE
Société d'appartenance (facultatif)		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		 Le mandataire : William HAMMOND, CPI 92-1108

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.